

**Family list**3 family members for: **JP10041067**

Derived from 3 applications

- 1 ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**  
**Inventor:** GYOTOKU AKIRA; IWANAGA HIDEAKI; **Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
(+2)  
**EC:** H01L25/04E **IPC:** H05B33/04; H01L25/04; H01L51/50 (+6)  
**Publication info:** JP10041067 A - 1998-02-13
- 2 ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, CRYSTAL LIGHTING SYSTEM, DISPLAY DEVICE, AND MANUFACTURE OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**  
**Inventor:** IWANAGA HIDEAKI; GYOTOKU AKIRA; **Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
(+3)  
**EC:** **IPC:** G02F1/1335; F21V8/00; G02F1/13357 (+20)  
**Publication info:** JP10125463 A - 1998-05-15
- 3 Organic electroluminescence element, its manufacturing method, and display device using organic electroluminescence element**  
**Inventor:** GYOTOKU AKIRA (JP); IWANAGA HIDEAKI (JP); (+3) **Applicant:** MATSUSHITA ELECTRICAL IND COMP (US)  
**EC:** H01L51/52C **IPC:** H01L51/52; H01L51/30; H01L51/50 (+3)  
**Publication info:** US6195142 B1 - 2001-02-27

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

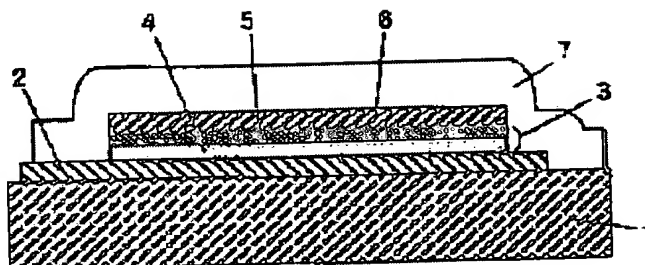
**ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**

**Patent number:** JP10041067  
**Publication date:** 1998-02-13  
**Inventor:** GYOTOKU AKIRA; IWANAGA HIDEAKI; HARA SHINTARO; KOMATSU TAKAHIRO  
**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** *H05B33/04; H01L25/04; H01L51/50; H01L51/52; H05B33/04; H01L25/04; H01L51/50; (IPC1-7): H05B33/04; H05B33/22*  
- **europaean:** H01L25/04E  
**Application number:** JP19960194277 19960724  
**Priority number(s):** JP19960194277 19960724

Report a data error here

**Abstract of JP10041067**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent dark spots in a light emitting layer from growing by specifying the thickness of a protection film formed on the external surface of a lamination structure. **SOLUTION:** An element comprises a substrate 1 and a protection film 7 formed 3-30 micrometers thick on the substrate 1. The protection film 7 seals the external surfaces of at least an organic thin film layer 3 and an electron implantation electrode 6 and completely prevents water and oxygen from entering the thin film layer 3 and the electrode 6. As a result, dark spots in a light emitting layer are prevented from growing. The protection film 7 may be formed as either a single layer or multiple laminated layers. In the case of the film with laminated layers, the number of layers is preferably two or more and at least the lowermost layer is an insulation compound layer. In particular, if a two layer structure is employed comprising the insulation compound layer over which a metallic film is formed, the protection film is easy to form and luminescent brightness is restricted from lowering with time.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-41067

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月13日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

H05B 33/04

33/22

識別記号

F I

H05B 33/04

33/22

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全12頁)

(21) 出願番号

特願平8-194277

(22) 出願日

平成8年(1996) 7月24日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 行徳 明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 岩永 秀明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 原 慎太郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

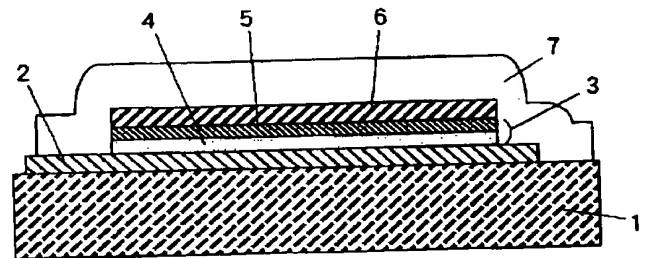
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 電子注入電極や有機薄膜層への水分や酸素の進入を完全に遮断して、発光層におけるダークスポットの成長を防止し、発光輝度の経時的な低下を抑制することが可能な有機エレクトロルミネセンス素子を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、基板1と、基板1上に積層された正孔注入電極2と有機薄膜層3と電子注入電極6と、を備えた積層構造体であって、積層構造体の外表面に形成された保護膜7を有し、(a) 保護膜7の膜厚が $3\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ であるか、又は(b) 保護膜7が少なくとも最下層に絶縁性化合物層を有する2層以上の積層膜である構成よりなる。



1 基板

2 正孔注入電極

3 有機薄膜層

4 正孔輸送層

5 発光層

6 電子注入電極

7 保護膜

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】基板と、前記基板上に積層された正孔注入電極と有機薄膜層と電子注入電極と、を備えた積層構造体であって、前記積層構造体の外表面に形成された保護膜を有し、前記保護膜の膜厚が  $3\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$  であることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項 2】前記保護膜が少なくとも最下層に絶縁性化合物層を有する 2 層以上の積層膜であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項 3】基板と、前記基板上に積層された正孔注入電極と有機薄膜層と電子注入電極と、を備えた積層構造体であって、前記積層構造体の外表面に形成された保護膜を有し、前記保護膜が少なくとも最下層に絶縁性化合物層を有する 2 層以上の積層膜であることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項 4】前記保護膜が前記絶縁性化合物層と、前記絶縁性化合物層上に形成された金属層と、を備えていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の内のいずれか 1 に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項 5】前記基板上にガラスキャップが封着されていることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の内のいずれか 1 に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、種々の表示装置や表示装置の光源又はバックライト、若しくは光通信機器に使用される発光素子等に用いられる有機エレクトロルミネセンス素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】エレクトロルミネセンス素子とは、固体蛍光性物質の電界発光を利用した発光デバイスであり、現在無機系材料を発光体として用いた無機エレクトロルミネセンス素子が実用化され、液晶ディスプレイのバックライトやフラットディスプレイ等への応用展開が一部で図られている。しかし、無機エレクトロルミネセンス素子は発光させるために必要な電圧が  $100\text{V}$  以上と高く、しかも青色発光が難しいため RGB の三原色によるフルカラー化が困難である。

【0003】一方、有機材料を用いたエレクトロルミネセンス素子に関する研究も古くから注目され、様々な検討が行われてきたが、発光効率が非常に悪いことから本格的な実用化研究へは進展しなかった。

【0004】しかし、1987年にコダック社の C. W. Tang らにより、有機材料を正孔輸送層と発光層の 2 層に分けた機能分離型の積層構造を有する有機エレクトロルミネセンス素子が提案され、 $10\text{V}$  以下の低電圧にもかかわらず  $1000\text{cd/m}^2$  以上の高い発光輝度が得られることが明らかとなった [C. W. Tang and S. A. Vanslyke: Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 913 等参照]。これ

以降、有機エレクトロルミネセンス素子が俄然注目され始め、現在も同様な機能分離型の積層構造を有する有機エレクトロルミネセンス素子についての研究が盛んに行われている。

【0005】ここで、従来の有機エレクトロルミネセンス素子について図 10 を用いて説明する。

【0006】図 9 は従来の有機エレクトロルミネセンス素子の要部断面図である。図 9 において、1 は基板、2 は正孔注入電極、3 は有機薄膜層、4 は正孔輸送層、5 は発光層、6 は電子注入電極、16 は保護膜である。

【0007】図 9 に示したように従来の有機エレクトロルミネセンス素子は、ガラス等の透明又は半透明な基板 1 と、基板 1 上にスパッタリング法や抵抗加熱蒸着法等により形成された ITO 等の透明な導電性膜からなる正孔注入電極 2 と、正孔注入電極 2 上に抵抗加熱蒸着法等により形成された N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン(以下、TPD と略称する。)等からなる正孔輸送層 4 と、正孔輸送層 4 上に抵抗加熱蒸着法等により形成された 8-Hydroxyquinoline Aluminum (以下、Alq<sub>3</sub> と略称する。)等からなる発光層 5 と、発光層 5 上に抵抗加熱蒸着法等により形成された金属膜からなる電子注入電極 6 と、電子注入電極 6 上に形成された GeO 等からなる保護膜 16 と、を備えている。

【0008】また、図 9 に示した有機エレクトロルミネセンス素子においては、有機薄膜層 3 が正孔輸送層 4 と発光層 5 から構成されている。

【0009】上記構成を有する有機エレクトロルミネセンス素子の正孔注入電極 2 をプラス極として、また電子注入電極 6 をマイナス極として直流電圧又は直流電流を印加すると、正孔注入電極 2 から正孔輸送層 4 を介して発光層 5 に正孔が注入され、電子注入電極 6 から発光層 5 に電子が注入される。発光層 5 では正孔と電子の再結合が生じ、これに伴って生成される励起子が励起状態から基底状態へ移行する際に発光現象が起こる。また、有機薄膜層 3 を構成する層構造や発光層 5 に用いる材料を変えることによって、発光波長を変えることができる。

【0010】このような有機エレクトロルミネセンス素子の発光特性を向上させるために、これまで 1) 発光層や正孔輸送層等の有機薄膜層の構成やこれに用いる有機材料の改良、又は 2) 正孔注入電極、電子注入電極に用いる材料の改良が検討されてきた。

【0011】例えば、2) については、発光層へ電子の注入が容易となるように電子注入電極と発光層との障壁を低くすることを目的として、米国特許 4885211 号公報に記載の Mg-Ag 合金や特開平 5-121172 号公報に記載の Al-Li 合金等のような仕事関数が小さく、かつ電気伝導性の高い材料が提案され、現在でもこのような材料が広く用いられている。

【0012】しかしながら、これらの合金材料は活性が高く、化学的に不安定であるために、空気中の水分や酸素との反応によって腐食や酸化を生じる。このような電子注入電極の腐食や酸化は、発光層内に存在するダークスポットと呼ばれる未発光部を著しく成長させたり、発光層全体での発光輝度を低下させることから、有機エレクトロルミネセンス素子における経時的な特性劣化の原因となっている。

【0013】また、電子注入電極に限らず、発光層や正孔輸送層等の有機薄膜層に用いられる有機材料についても、一般に水分や酸素との反応によって構造の変化を生じるため、同様にダークスポットの成長や発光輝度の低下を招く原因となる。

【0014】したがって、有機エレクトロルミネセンス素子の耐久性や信頼性を高めるためには、電子注入電極や有機薄膜層に用いる材料と水分や酸素との反応を防止するために、有機エレクトロルミネセンス素子全体が封止されている必要がある。

【0015】有機エレクトロルミネセンス素子の封止については、これまで主に二つの方法による検討が行われてきた。その一つは、蒸着法等の真空成膜技術を用いて有機エレクトロルミネセンス素子の外表面に保護膜を形成するものであり、他方は、ガラス製キャップ等を有機エレクトロルミネセンス素子に封着するものである。

【0016】保護膜を形成して有機エレクトロルミネセンス素子を封止する方法については、例えば特開平6-96858号公報にGeO、SiO、AlF<sub>3</sub>等をイオンプレーティング法を用いて有機エレクトロルミネセンス素子の外表面に形成する方法が開示されている。また、特開平7-211455号公報では、吸水率1%以上の吸水物質と吸収率0.1%以下の防湿性物質からなる保護膜を形成する方法が開示されている。

【0017】また、ガラス製キャップ等を封着して有機エレクトロルミネセンス素子を封止する方法としては、無機エレクトロルミネセンス素子で既に用いられているように、背面電極の外側にガラス板を設け、背面電極とガラス板の間にシリコンオイルを封入する方法等がある。この他にも、特開平5-089959号公報には、絶縁性無機化合物からなる保護膜を形成した後、電気絶縁ガラス又は電気絶縁性気密流体によりシールドする方法が開示されている。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本願発明者らは、ダークスポットの成長に関して様々な観点から検討した結果、例えば $10^{-4}$  Torr程度の真空中に存在するような極微量の水分であっても、ダークスポットの成長を促進させてしまうことを発見した。したがって、ダークスポットの成長を完全に無くすには、電子注入電極や有機薄膜層に用いる材料への水分や酸素の進入をほぼ完全に遮断する必要がある。

【0019】ところで、有機エレクトロルミネセンス素子に用いられる有機材料については、その特性上、製造工程で許容される加熱温度は100℃程度が上限である。したがって、蒸着法等により保護膜を形成する場合にもこの温度を超えることはできないが、保護膜として用いられるGeO、SiO、SiO<sub>2</sub>等の酸化物については、一般に100℃程度の低温では十分に緻密な膜を形成することが困難であり、このような成膜条件では膜に欠陥やピンホールが多数存在して水分や酸素を完全には遮断できない。また、膜厚を厚くすることでこれら問題を改善しようとしても、膜厚の増加に伴って保護膜の内部応力が増加し、電子注入電極や有機薄膜層にダメージを与えて発光輝度の低下や有機エレクトロルミネセンス素子の短絡を生じさせる可能性がある。

【0020】一方、ダークスポットの発生原因は、主としてITO膜等の正孔注入電極上の汚れや基板に付着するダストに起因している。ITO膜の場合、その表面上の汚れは洗浄方法を工夫することによりほぼ解決できるが、基板に付着するダストを完全にゼロにすることは困難である。例えば、有機エレクトロルミネセンス素子の製造をクリーンルーム内で行っても、クラス100のクリーンルームでさえ3μm程度の粒子径のダストが1個/10リットル存在する。さらに、製造過程で用いられる蒸着装置内にも多数のダストが存在しており、成膜時にダストが基板に付着する場合も多々ある。したがって、クリーン度の高いクリーンルームで作業したとしても、基板上にはかなり高い割合でダストが存在することになり、ダークスポットの発生自体を完全に防止することは極めて困難である。

【0021】また、ダークスポットは基板上に存在する数μm程度のダストが原因であるため、従来の有機エレクトロルミネセンス素子のように、0.1μm程度の有機薄膜層と、0.2μm程度の電子注入電極と、これらの上に形成される0.5μm程度の保護膜では、全てを合計した膜厚は1μm程度であるためダストを完全に覆い隠すことができない。したがって、保護膜自体としては酸素や水分を全く透過しない性質を有していたとしても、ダストを保護膜によって完全に覆い隠すことはできなければ、結果的にダストの周辺部から酸素や水分が有機薄膜層や電子注入電極に進入して、ダークスポットを成長させることになる。

【0022】さらに、従来より試みられているガラスキャップによる封止もこれまでのところ完全にダークスポットの成長を抑えるには至っていない。前述した特開平5-089959号公報に記載されている電気絶縁ガラスと基板との封着に用いられるエポキシ樹脂は一般に3~5(g/m<sup>2</sup>・24h/mm)、またポリイミド樹脂でも2(g/m<sup>2</sup>・24h/mm)程度の水蒸気透過性があり、封着部分からの水分の進入を完全に抑えることはできない。

【0023】このように従来の有機エレクトロルミネセンス素子に用いられてきた保護膜やガラスキャップによる封着ではダークスポットの成長を完全に抑えることは不可能である。

【0024】本発明は上記問題点を解決するものであり、電子注入電極や有機薄膜層への水分や酸素の進入を完全に遮断して、発光層におけるダークスポットの成長を防止し、発光輝度の経時的な低下を抑制することが可能な有機エレクトロルミネセンス素子を提供することを目的とする。

【0025】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、基板と、基板上に積層された正孔注入電極と有機薄膜層と電子注入電極と、を備えた積層構造体であって、積層構造体の外表面に形成された保護膜を有し、(a)保護膜の膜厚が $3\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ であるか、又は(b)保護膜が少なくとも最下層に絶縁性化合物層を有する2層以上の積層膜である構成よりなる。

【0026】この構成により、少なくとも有機薄膜層と電子注入電極の外表面を、(a)膜厚が $3\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ の保護膜、又は(b)少なくとも最下層に絶縁性化合物層を有する2層以上の積層膜からなる保護膜、で封止することによって、電子注入電極や有機薄膜層への水分や酸素の進入を完全に遮断し、発光層におけるダークスポットの成長を防止し、発光輝度の経時的な低下を抑制することが可能な有機エレクトロルミネセンス素子を提供することができる。

【0027】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、基板と、基板上に積層された正孔注入電極と有機薄膜層と電子注入電極と、を備えた積層構造体であって、積層構造体の外表面に形成された保護膜を有し、保護膜の膜厚が $3\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ であることとしたものであり、少なくとも有機薄膜層と電子注入電極の外表面を膜厚が $3\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ の保護膜で封止することによって、電子注入電極や有機薄膜層への水分や酸素の進入を完全に遮断し、発光層におけるダークスポットの成長を防止し、発光輝度の経時的な低下を抑制することができるという作用を有する。

【0028】ここで、保護膜の膜厚が、 $3\mu\text{m}$ より小さくなると基板上に存在するダストを完全に覆いつくすことができなくなってダークスポットが成長する傾向を生じ、 $30\mu\text{m}$ より大きくなると保護膜の内部応力が大きくなって、保護膜に亀裂を生じたり、剥離したりして、ダークスポットの成長やショートが発生する傾向を生じるので、いずれも好ましくない。

【0029】本発明の請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、保護膜が少なくとも最下層に絶縁性化合物層を有する2層以上の積層膜であることとしたものであり、最下層を絶縁性化合物層とすること

で、電子注入電極を所定の形状にパターニングした場合に電子注入電極間でのショートを防止するとともに、2層以上の積層膜とすることで、絶縁性化合物層単独で保護膜を形成するよりも、膜厚を厚くした場合に、保護膜での内部応力を低減することができるという作用を有する。

【0030】本発明の請求項3に記載の発明は、基板と、基板上に積層された正孔注入電極と有機薄膜層と電子注入電極と、を備えた積層構造体であって、積層構造体の外表面に形成された保護膜を有し、保護膜が少なくとも最下層に絶縁性化合物層を有する2層以上の積層膜であることとしたものであり、少なくとも有機薄膜層と電子注入電極の外表面を、少なくとも最下層に絶縁性化合物層を有する2層以上の積層膜からなる保護膜で封止することによって、電子注入電極や有機薄膜層への水分や酸素の進入を遮断し、発光層におけるダークスポットの成長を抑制することができるという作用を有する。

【0031】また、最下層を絶縁性化合物層とすることで、電子注入電極を所定の形状にパターニングした場合に電子注入電極間でのショートを防止するとともに、2層以上の積層膜とすることで、絶縁性化合物層単独で保護膜を形成するよりも、膜厚を厚くした場合に、保護膜での内部応力を低減することができるという作用を有する。

【0032】本発明の請求項4に記載の発明は、請求項1乃至3の内のいずれか1に記載の発明において、保護膜が絶縁性化合物層と、絶縁性化合物層上に形成された金属層と、を備えていることとしたものであり、金属層を用いることで保護膜の形成が簡便になり、成膜性が向上するとともに、絶縁性化合物層単体の場合に比べて発光輝度の経時的な低下をより効果的に抑制することができるという作用を有する。

【0033】本発明の請求項5に記載の発明は、請求項1乃至4の内のいずれか1に記載の発明において、基板上にガラスキャップが封着されていることとしたものであり、外的要因による保護膜、電子注入電極、有機薄膜層、正孔注入電極の損傷を防止することができることに、膜厚が $3\mu\text{m}$ より小さい保護膜を用いる場合にはダークスポットの成長をより効果的に抑制することができるという作用を有する。

【0034】上記請求項に記載の基板としては、透明又は半透明なガラス、PET(ポリエチレンテレフタレート)、ポリカーボネート、非晶質ポリオレフィン等が用いられる。また、基板はこれらの材料を薄膜とした可撓性を有するものやフレキシブル基板でもよい。

【0035】また、正孔注入電極としては、ITO、ATO(Sbをドープした $\text{SnO}_2$ )、AZO(Alをドープした $\text{ZnO}$ )等が用いられる。

【0036】また、有機薄膜層は、発光層のみの単層構造の他に、正孔輸送層と発光層又は発光層と電子輸送層

の2層構造や、正孔輸送層と発光層と電子輸送層の3層構造のいずれの構造でもよい。但し、このような2層構造又は3層構造の場合には、正孔輸送層と正孔注入電極が、又は電子輸送層と電子注入電極が接するように積層して形成される。

【0037】また、発光層としては、可視領域で蛍光特性を有し、かつ成膜性の良い蛍光体からなるものが好ましく、Alq<sub>3</sub>やBe-ベンゾキノリノール(BeBq<sub>2</sub>)の他に、2, 5-ビス(5, 7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1, 3, 4-チアジアゾール、4, 4'-ビス(5, 7-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、4, 4'-ビス[5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]スチルベン、2, 5-ビス(5, 7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフイン、2, 5-ビス([5- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル]-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン、2, 5-ビス[5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-3, 4-ジフェニルチオフエン、2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン、4, 4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル、5-メチル-2-[2-(4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル)ビニル]ベンゾオキサゾリル、2-[2-(4-クロロフェニル)ビニル]ナフト[1, 2-d]オキサゾール等のベンゾオキサゾール系、2, 2'- $\pi$ -フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系、2-[2-(4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル)ビニル]ベンゾイミダゾール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤や、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ[f]-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、ポリ[亜鉛(f)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン]等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエピンドリジオン等の金属キレート化オキシノイド化合物や、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1, 4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)2-メチルベンゼン等のスチリルベンゼン系化合物や、2, 5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2, 5-ビス(4-エチルスチリル)

ピラジン、2, 5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン、2, 5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン、2, 5-ビス[2-(4-ビフェニル)ビニル]ピラジン等のジスチリルピラジン誘導体や、ナフタルイミド誘導体や、ペリレン誘導体や、オキサジアゾール誘導体や、アルダジン誘導体や、シクロペンタジエン誘導体や、スチリルアミン誘導体や、クマリン系誘導体や、芳香族ジメチリデン誘導体等が用いられる。さらに、アントラセン、サリチル酸塩、ピレン、コロネン等も用いられる。

【0038】また、正孔輸送層としては、正孔移動度が高く、透明で成膜性の良いものが好ましくTPDの他に、ポルフィン、テトラフェニルポルフィン銅、フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキサイド等のポリフィリン化合物や、1, 1-ビス{4-(ジ-*P*-トリルアミノ)フェニル}シクロヘキサン、4, 4', 4''-トリメチルトリフェニルアミン、N, N, N', N'-テトラキス(*P*-トリル)-*P*-フェニレンジアミン、1-(N, N-ジ-*P*-トリルアミノ)ナフタレン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)-2-2'-ジメチルトリフェニルメタン、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ-*m*-トリル-4, N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-4, 4'-ジアミン、4'-ジアミノビフェニル、N-フェニルカルバゾール等の芳香族第三級アミンや、4-ジ-*P*-トリルアミノスチルベン、4-(ジ-*P*-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-*P*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン等のスチルベン化合物や、トリアゾール誘導体や、オキサジザゾール誘導体や、イミダゾール誘導体や、ポリアリールアルカン誘導体や、ピラゾリン誘導体や、ピラゾロン誘導体や、フェニレンジアミン誘導体や、アニールアミン誘導体や、アミノ置換カルコン誘導体や、オキサゾール誘導体や、スチリルアントラセン誘導体や、フルオレノン誘導体や、ヒドラゾン誘導体や、シラザン誘導体や、ポリシラン系アニリン系共重合体や、高分子オリゴマーや、スチリルアミン化合物や、芳香族ジメチリデン系化合物や、ポリ3-メチルチオフエン等の有機材料が用いられる。また、ポリカーボネート等の高分子中に低分子の正孔輸送層用の有機材料を分散させた、高分子分散系の正孔輸送層も用いられる。

【0039】また、電子輸送層としては、1, 3-ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾリル)フェニレン(OXD-7)等のジョキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体等が用いられる。

【0040】また、電子注入電極としては、Al、In、Mg、Ti等の金属や、Mg-Ag合金、Mg-I

n合金等のMg合金や、Al-Li合金、Al-Sr合金、Al-Ba合金等のAl合金等が用いられる。

【0041】また、絶縁性化合物層としては、GeO、SiO、SiO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>等の酸化物や、AlN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の窒化物や、PET等の熱可塑性有機高分子等が用いられるが、特にGeOが好ましい。

【0042】また、金属層としては、Ag、In、Cu、Al、Cr、Fe等の金属や、Ni-Fe、Fe-Cr等の合金等が用いられる。特に、ダークスポットの成長と発光輝度の経時的な低下をより効果的に防止できる材料としては、Ag又はInが好ましい。

【0043】以下に、本発明の実施の形態の具体例について説明する。

(実施の形態1) 図1は、本発明の一実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子の要部断面図である。

【0044】図1において、7は保護膜であり、基板1、正孔注入電極2、有機薄膜層3、正孔輸送層4、発光層5、電子注入電極6は従来例と同様のものであるもので、同一の符号を付して説明を省略する。

【0045】本実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子が、従来例と異なっているのは、基板上に形成された膜厚が3μm～30μmの保護膜7を備え、この保護膜7によって、少なくとも有機薄膜層3と電子注入電極6との外表面を封止して、有機薄膜層3や電子注入電極6への水分や酸素の進入を完全に遮断していることである。

【0046】上記構成を有する本実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子の動作は、従来例と同様のものであるもので説明は省略する。

【0047】以上のように本実施の形態によれば、膜厚が3μm～30μmの保護膜により電子注入電極や有機薄膜層への水分や酸素の進入を完全に遮断することによって、発光層におけるダークスポットの成長を防止することが可能になる。

【0048】尚、本実施の形態における保護膜は単層膜でも、2層以上の積層膜でもよい。積層膜の場合には、少なくとも最下層に絶縁性化合物層を有する2層以上の積層膜とすることが好ましく、特に絶縁性化合物層と、絶縁性化合物層上に形成した金属膜の2層構造とすれば、保護膜の形成を容易にできるとともに、発光輝度の経時的な低下を抑制することができる。

【0049】また、本実施の形態においては、基板上にUV樹脂やエポキシ樹脂等の封着材を用いてガラス基板上の保護膜、電子注入電極、有機薄膜層、正孔注入電極が密閉されるようにガラスキャップを封着する構成でもよく、ガラスキャップによって外的要因による保護膜、電子注入電極、有機薄膜層、正孔注入電極の損傷を防止することができる。

【0050】また、本実施の形態においては、有機薄膜

層が正孔輸送層と発光層からなる2層構造の場合について説明したが、その構造については前述のように特にこれに限定されるものではない。

【0051】(実施の形態2) 図2は、本発明の一実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子の要部断面図である。

【0052】図2において、8は保護膜、8aは最下層、8bは上部層、9はガラスキャップ、10は封着材であり、基板1、正孔注入電極2、有機薄膜層3、正孔輸送層4、発光層5、電子注入電極6は従来例と同様のものであるもので、同一の符号を付して説明を省略する。

【0053】本実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子が、第1実施の形態と異なっているのは、基板上に形成された保護膜8が絶縁性化合物からなる最下層8aと、最下層8b上に形成された上部層8bと、を備えた、少なくとも2層以上の積層膜で形成されるとともに、基板1上に封着材10によって封着されたガラスキャップ9を備えており、保護膜8とガラスキャップ9によって、少なくとも有機薄膜層3と電子注入電極6との外表面を封止して、有機薄膜層3や電子注入電極6への水分や酸素の進入を完全に遮断していることである。

【0054】上記構成を有する本実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子の動作は、従来例と同様のものであるもので説明は省略する。

【0055】以上のように本実施の形態によれば、少なくとも最下層に絶縁性化合物層を有する2層以上の積層膜からなる保護膜とガラスキャップにより、電子注入電極や有機薄膜層への水分や酸素の進入を完全に遮断することによって、発光層におけるダークスポットの成長を抑制することが可能になる。

【0056】また、ガラスキャップによって外的要因による保護膜、電子注入電極、有機薄膜層、正孔注入電極の損傷を防止することができる。

【0057】尚、本実施の形態においては、保護膜を絶縁性化合物層と、絶縁性化合物層上に形成した金属膜の2層構造とすれば、保護膜の形成を容易にできるとともに、発光輝度の経時的な低下をより効果的に防止することができる。

【0058】また、本実施の形態においては、基板上にガラスキャップを封着した構成について説明したが、ガラスキャップのない構成でもよい。しかしながら、外的要因による保護膜、電子注入電極、有機薄膜層、正孔注入電極の損傷を防止するとともに、ダークスポットの成長をより効果的に抑制できることから、基板上にガラスキャップを封着する構成とすることが好ましい。

【0059】さらに、本実施の形態においては、有機薄膜層が正孔輸送層と発光層からなる2層構造の場合について説明したが、その構造については前述のように特にこれに限定されるものではない。



【0060】

【実施例】

(実施例1) スパッタリング法により、ガラス基板上に膜厚160nmのITO膜を形成した後、ITO膜上にレジスト材(東京応化社製、OFPR-800)をスピコート法により塗布して厚さ10μmのレジスト膜を形成し、マスク、露光、現像してレジスト膜を所定の形状にパターンニングした。次に、このガラス基板を60℃で50%の塩酸中に浸漬して、レジスト膜が形成されて

10

いない部分のITO膜をエッチングした後、レジスト膜も除去し、所定のパターンのITO膜からなる正孔注入電極が形成されたガラス基板を得た。  
【0061】次に、このガラス基板を、洗剤(フルウチ化学社製、セミコクリーン)による5分間の超音波洗浄、純水による10分間の超音波洗浄、アンモニア水1(体積比)に対して過酸化水素水1と水5を混合した溶液による5分間の超音波洗浄、70℃の純水による5分間の超音波洗浄の順に洗浄処理した後、窒素プロアーでガラス基板に付着した水分を除去し、さらに250℃に加熱して乾燥した。

20

【0062】乾燥したガラス基板の正孔注入電極側の表面に、 $2 \times 10^{-4}$  Torr以下の真空度まで減圧した抵抗加熱蒸着装置内にて、正孔輸送層としてTPDを約50nmの膜厚で形成した。

【0063】次に、同様に抵抗加熱蒸着装置内にて、正孔輸送層上に発光層としてAlq<sub>3</sub>を約75nmの膜厚で形成した。尚、TPDとAlq<sub>3</sub>の蒸着速度は、共に0.2nm/sであった。

【0064】次に、同様に抵抗加熱蒸着装置内にて、発光層上に10at%のLiを含むAl-Li合金を蒸着源として、電子注入電極を200nmの膜厚で成膜した。

30

【0065】以上の方法により、正孔注入電極、正孔輸送層、発光層、電子注入電極が積層されたガラス基板を複数作製し、これらのガラス基板上に少なくとも正孔輸送層と発光層からなる有機薄膜層と電子注入電極が封止されるように、イオンビームスパッタ法によりGeO膜からなる保護膜を種々の膜厚で形成した第1実施の形態と同様な有機エレクトロルミネセンス素子を得た。

【0066】これらの有機エレクトロルミネセンス素子におけるダークスポットの経時変化を検討するため、各々を40℃、湿度90%の恒温恒湿槽内で500時間放置する放置試験を実施し、放置試験の前後において成長した単位面積当たりのダークスポットの数を顕微鏡観察により決定した。その結果を図3を用いて説明する。

40

【0067】図3は保護膜の膜厚と成長したダークスポットの数との関係図である。この図に示したように、保護膜の膜厚が厚くなるに伴って成長したダークスポットの数は減少し、膜厚が3μm以上になると成長したダークスポットは全く認められなくなることが明らかとなっ

た。

【0068】既に説明したように、ダークスポットは基板上に存在する数μm程度のダストが主要因であると考えられる。したがって、本実施例はこのようなダストを完全に覆い隠すことができる程度の十分な膜厚を有する保護膜を形成すれば、ダークスポットの成長を完全に防止することができることを実証するものであり、その膜厚としては3μm以上が必要であると言える。

【0069】一方、保護膜の膜厚については厚くなりすぎると内部応力により亀裂が発生したり、剥離したりする傾向を生じることから、保護膜の膜厚は3μm~30μmとする必要がある。

【0070】また、有機エレクトロルミネセンス素子は極薄型化が容易であるため、例えばPETフィルムを基板として用いればフレキシビリティを持った発光ディスプレイを作製することができるが、従来のようにガラスキャップを基板上に封着する場合には、このようなフレキシビリティは損なわれることになる。

【0071】本実施例の結果はこのようなガラスキャップ等の封着がなくても、保護膜だけでダークスポットの成長を完全に抑えられることを示すものであることから、フレキシビリティのある有機エレクトロルミネセンス素子の作製を可能にするという面からも優れた効果を発揮するものである。

【0072】尚、保護膜となるGeO膜等の酸化物の形成は、本実施例のようにイオンビームスパッタ法を用いることが好ましいが、成膜方法については特にこれに限定するものではなく、抵抗加熱蒸着法等の他の成膜方法で形成してもよい。

【0073】また、電子注入電極の成膜方法についても特に限定するものではなく、本実施例で示した抵抗加熱蒸着法以外にも、イオンビームスパッタ法、マグネトロンスパッタ法、電子ビーム蒸着法等でもよいが、成膜中に有機材料の耐熱性を超えるまで温度が上昇しないように成膜する必要がある。

【0074】(実施例2、実施例3) 第1実施例と同様に、ITO膜からなる正孔注入電極と、TPDからなる正孔輸送層と、Alq<sub>3</sub>からなる発光層と、Al-Li合金からなる電子注入電極が積層されたガラス基板を2つ作製した。

【0075】この内の1つには、ガラス基板上に少なくとも正孔輸送層と発光層からなる有機薄膜層と電子注入電極が封止されるように、イオンビームスパッタ法によりGeO膜からなる保護膜を3μmの膜厚で形成し、これを実施例2とした。

【0076】また、他の1つには、ガラス基板上に少なくとも正孔輸送層と発光層からなる有機薄膜層と電子注入電極が封止されるように、抵抗加熱蒸着法によりGeO膜を1μmの膜厚で形成した後、このGeO膜上に抵抗加熱蒸着法によりAg膜を2μmの膜厚で形成し、こ

50

れを実施例 3 とした。

【0077】尚、実施例 3 では抵抗加熱蒸着方により GeO 膜を形成したが、これは同一蒸着装置内で連続して GeO と Ag を成膜できることにより、これらを成膜する間での保護膜中へのダストの進入や付着を防止できるためである。また、GeO 膜の成膜方法については、一般的に抵抗加熱蒸着法よりもイオンビームスパッタ法の方が膜内の内部応力を低減できる。

【0078】以上の方法により得られた 2 種類の有機エレクトロルミネセンス素子について、正孔注入電極と電子注入電極の間に  $15\text{mA}/\text{cm}^2$  の定電流を印加して、連続発光試験を行い、発光時間に対する発光輝度の変化を検討した。その結果を図 4 を用いて説明する。

【0079】図 4 は連続発光試験における発光時間と相対輝度との関係図である。尚、図 4 において相対輝度とは、連続発光試験の開始時における発光輝度を 1 とし、各発光時間における発光輝度を相対値として示したものである。この図に示したように、保護膜が  $3\mu\text{m}$  以上である場合にも、保護膜を GeO 膜単体で形成した第 2 実施例に比べて、保護膜を GeO 膜と Ag 膜の 2 層構造とした第 3 実施例の方が、発光輝度の経時的な低下が小さいことが明らかとなった。

【0080】このような特性の違いを生じる理由は明確ではないが、その一因として GeO 膜と Ag 膜の熱伝導性が関係しているものと推測される。すなわち、酸化物や窒化物からなる膜は、一般的に金属膜と比べて内部応力が大きく、熱伝導性に劣る。したがって、第 2 実施例に比べて第 3 実施例の方が保護膜の熱伝導性が良く、発光によって生じる熱が、保護膜を介して外部に放熱されやすいと考えられる。有機エレクトロルミネセンス素子においては、発光によって生じる熱の放熱性が悪いと有機薄膜層の劣化を生じ易い。このような関係から、第 3 実施例の方が発光輝度の経時的な低下が小さいのではないかと考えられる。

【0081】以上のような結果から、保護膜としては酸化物や窒化物の単体よりも、酸化物や窒化物等からなる絶縁性化合物層と金属膜との積層構造の方が、発光特性が優れており、かつ酸化物や窒化物等に比べて金属の方が成膜性が良いこと等からも、保護膜の膜厚を  $3\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$  とし、かつ保護膜を最下層に形成された絶縁性化合物層と絶縁性化合物層上に形成された金属膜とすることによって、ダークスポットの成長を完全に抑制するとともに、発光輝度の低下が小さい有機エレクトロルミネセンス素子を実現することが可能になると言える。

【0082】(実施例 4) 第 1 実施例と同様に、ITO 膜からなる正孔注入電極と、TPD からなる正孔輸送層と、Alq<sub>3</sub> からなる発光層と、Al-Li 合金からなる電子注入電極が積層されたガラス基板を作製した。

【0083】このガラス基板上に少なくとも正孔輸送層と発光層からなる有機薄膜層と電子注入電極が封止され

るように、抵抗加熱蒸着装置内にて、電子注入電極上に保護膜として、GeO 膜を  $1\mu\text{m}$  の膜厚で形成した後、連続して Ag 膜を  $14\mu\text{m}$  の膜厚で形成した。

【0084】こうして保護膜を形成したガラス基板上に、サンドブラスト法により中央部に深さ  $0.3\text{mm}$  の凹状部を形成した板厚  $1\text{mm}$  の白板ガラスからなるガラスキャップを、UV 樹脂 (協立化学産業社製、ワードロック NO. 856) を封着材として 1 ジュールの紫外線を照射することにより硬化させて封着し、図 2 に示したような有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0085】この有機エレクトロルミネセンス素子を、第 1 実施例における放置試験の放置条件に比べて極めて厳しい  $85^\circ\text{C}$ 、湿度  $85\%$  の条件の恒温恒湿槽内に放置し、放置時間に伴うダークスポットの形状の変化を検討した。尚、ダークスポットの形状の経時変化は、所定の時間毎に有機エレクトロルミネセンス素子を恒温恒湿槽から取り出し、第 2 実施例及び第 3 実施例と同様な方法で発光させた状態で、顕微鏡観察により各ダークスポットの直径を計測し、平均値を求めた。その結果について、図 5 を用いて説明する。

【0086】図 5 は、第 4 実施例の有機エレクトロルミネセンス素子の放置試験における放置時間とダークスポットの平均直径との関係図である。この図に示したように、 $85^\circ\text{C}$ 、湿度  $85\%$  という有機エレクトロルミネセンス素子にとって極めて厳しい環境下であっても、ダークスポットの成長はほとんど認められないことが明らかとなった。

【0087】以上のように、本実施例における有機エレクトロルミネセンス素子によれば、実用的にも極めて長期間にわたってダークスポットの成長を完全に防止できることが実証された。

【0088】(実施例 5、比較例 1) 第 1 実施例と同様に、ITO 膜からなる正孔注入電極と、TPD からなる正孔輸送層と、Alq<sub>3</sub> からなる発光層と、Al-Li 合金からなる電子注入電極が積層されたガラス基板を作製した。

【0089】さらに、第 1 実施例と同様に抵抗加熱蒸着装置内にて、少なくとも正孔輸送層と発光層からなる有機薄膜層と電子注入電極が封止されるように、膜厚  $0.5\mu\text{m}$  の GeO 膜と膜厚  $0.5\mu\text{m}$  の Ag 膜を共に  $0.2\text{nm}/\text{s}$  の蒸着速度で順次形成した。以上のようにして作製した有機エレクトロルミネセンス素子を第 5 実施例とした。

【0090】また、比較のため保護膜を膜厚  $1\mu\text{m}$  の GeO 膜単体で形成したことを除いて、第 5 実施例と同様に作製した有機エレクトロルミネセンス素子を作製し、これを第 1 比較例とした。

【0091】第 5 実施例及び第 1 比較例の有機エレクトロルミネセンス素子とともに  $40^\circ\text{C}$ 、湿度  $90\%$  の恒温恒湿槽内に放置し、放置時間に伴うダークスポットの形

15 状の変化を検討した。尚、ダークスポットの形状の経時変化は、第4実施例と同様な方法により、所定の放置時間が経過した後のダークスポットの平均直径として求めた。その結果を図6を用いて説明する。

【0092】図6は、第5実施例と第1比較例の有機エレクトロルミネセンス素子の放置試験における放置時間とダークスポットの平均直径との関係図である。この図に示したように、第1比較例に対して第5実施例の有機エレクトロルミネセンス素子では、放置試験の初期からダークスポットの成長が抑制されていることが明らかとなつた。特に、100時間までの結果を比較すると、第5実施例におけるダークスポットの成長は、第1比較例に比べて極めて効果的に抑制されていることが判明した。

【0093】以上のように、従来の酸化物のみから形成された保護膜を用いる場合に比べて、本実施例のように、最下層に形成された酸化物等の絶縁性化合物層と、絶縁性化合物層上に形成された金属膜からなる積層構造の保護膜を用いることによって、ダークスポットの成長を抑制できることが実証された。

【0094】（実施例6、比較例2）第5実施例及び第1比較例と同様な有機エレクトロルミネセンス素子を作製し、これらの各々のガラス基板上に、サンドブラスト法により中心部に深さ0.3mmの凹状部を形成した板厚1mmの白板ガラスからなるガラスキャップを、エポキシ樹脂（住友ベークライト社製、ECR-7125、ECH-7125、混合比10:6）を封着材として50℃で12時間放置することにより硬化させることで封着し、ガラスキャップを備えた2種類の図2に示したような有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0095】この内、第5実施例の有機エレクトロルミネセンス素子にガラスキャップを封着したものを第6実施例とし、第1比較例の有機エレクトロルミネセンス素子にガラスキャップを封着したものを第2比較例とした。

【0096】第6実施例及び第2比較例の有機エレクトロルミネセンス素子とともに40℃、湿度90%の恒温恒湿槽内に放置し、放置時間に伴うダークスポットの形状の変化を検討した。尚、ダークスポットの形状の経時変化は、第4実施例と同様な方法により、所定の放置時間が経過した後のダークスポットの平均直径として求めた。その結果を図7を用いて説明する。

【0097】図7は、第6実施例と第2比較例の有機エレクトロルミネセンス素子の放置試験における放置時間とダークスポットの平均直径との関係図である。この図に示したように、第2比較例に対して第6実施例の有機エレクトロルミネセンス素子では、経時的なダークスポットの成長が長時間の放置試験において抑制されていることが明らかとなった。特に、第6実施例については、1000時間までのダークスポットの成長が、第1比較

例に比べて極めて効果的に抑制されていることが判明した。

【0098】（実施例7）本発明の有機エレクトロルミネセンス素子を用いる表示装置の一例として、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子をバックライトとして使用した液晶表示装置を作製した。以下にその製造方法について説明する。

【0099】まず、52mm×15mm×1mmのガラス基板上に、抵抗加熱蒸着法により、正孔注入電極としてITO膜を形成した後、このITO膜上に正孔輸送層としてTPDを膜厚50nmで成膜した。

【0100】次に、TPD膜上に青色発光層となる亜鉛のオキサゾール錯体を膜厚30nm、緑色発光層となるAlq<sub>3</sub>を膜厚20nm、赤色発光層となる1,5mo1%のフェノキサゾンをドーブしたAlq<sub>3</sub>を膜厚20nmで順次積層した。

【0101】次に、赤色発光層上にLi濃度10at%のAl-Li合金を蒸着源として、膜厚200nmの電子注入電極を成膜した後、同じ蒸着装置内で連続して膜厚0.5μmのGeO膜と、膜厚4.5μmのAg膜からなる保護膜を形成した。

【0102】次に、保護膜を形成したガラス基板上に、サンドブラスト法により中心部に深さ0.3mmの凹状部を形成した板厚1mmの白板ガラスからなるガラスキャップを、UV樹脂（協立化学産業社製、ワードロックNO.856）を封着材として1ジュールの紫外線を照射することにより硬化させることで封着し、図2に示したような有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0103】次に、この有機エレクトロルミネセンス素子を用いて作製した液晶表示装置の構成について図8を用いて説明する。

【0104】図8は第7実施例における液晶表示装置の要部断面図である。図8において、11は有機エレクトロルミネセンス素子、12は液晶表示パネル、13はシャーシ、14は外周部フレーム、15はドライバである。

【0105】図8に示したように、本実施例における液晶表示装置では、シャーシ13に配設された液晶表示パネル12の背面部にバックライトとして有機エレクトロルミネセンス素子11を配置し、ドライバ15により液晶表示パネル12と有機エレクトロルミネセンス素子11を駆動する構成を有している。

【0106】本実施例のように、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子を液晶表示装置のバックライトとして用いれば、有機エレクトロルミネセンス素子におけるダークスポットの成長がなく、発光輝度の低下が抑制されることにより、長期間の作動において優れた発光特性を示すバックライトを提供することができる。

【0107】尚、本実施例では、液晶表示装置のバックライトとして有機エレクトロルミネセンス素子を白色発

光させるために、発光層を青色発光層、緑色発光層、赤色発光層からなる積層構造としたが、青色、緑色、赤色の色素を混合した単層型の発光層としてもよい。

【0108】また、各色を発光させるための有機材料についても特に本実施例に記載のものに限定されるものではなく、例えば青色発光用の材料としてオキサジアゾール誘導体やテトラフェニルシクロペンタジエン等を、また赤色発光用の材料としてDCMをドーブしたAlq<sub>3</sub>等を用いてもよい。

【0109】また、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子を表示装置のバックライトとして使用する場合には、例えば時計、電卓、電話等のように携帯用機器の表示部におけるバックライトに用いる場合には、必ずしも白色光を必要とするわけではないことから、発光層が青色、緑色、赤色等の単色発光する材料から形成されていてもよい。

【0110】（実施例8）本発明の有機エレクトロルミネセンス素子を用いる表示装置の一例として、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子からなる表示パネルを作製した。

【0111】以下に、本実施例における表示パネルの製造方法について説明する。まず、スパッタリング法によりガラス基板上に膜厚160nmのITO膜を形成した後、ITO膜上にレジスト材（東京応化社製、OFPR-800）をスピンコート法により塗布して厚さ10μmのレジスト膜を形成し、マスク、露光、現像してレジスト膜を幅300μm、ピッチ400μmの線状にパターンニングした。

【0112】次に、このガラス基板を60℃で50%の塩酸中に浸漬して、レジスト膜が形成されていない部分のITO膜をエッチングした後、レジスト膜も除去し、正孔注入電極として、幅300μm、ピッチ400μmの線状にパターンニングされたITO電極が形成されたガラス基板を得た。

【0113】次に、このガラス基板を、洗剤（フルウチ化学社製、セミコクリーン）による5分間の超音波洗浄、純水による10分間の超音波洗浄、アンモニア水1（体積比）に対して過酸化水素水1と水5を混合した溶液による5分間の超音波洗浄、70℃の純水による5分間の超音波洗浄の順に洗浄処理した後、空素プロアーでガラス基板に付着した水分を除去し、さらに250℃に加熱して乾燥した。

【0114】乾燥したガラス基板のITO電極側の表面に、 $2 \times 10^{-4}$  Torr以下の真空度まで減圧した抵抗加熱蒸着装置内にて、正孔輸送層としてTPD膜を約50nmの膜厚で形成した。

【0115】次に、同様に抵抗加熱蒸着装置内にて、TPD膜上に発光層としてAlq<sub>3</sub>膜を約75nmの膜厚で形成した。尚、TPD膜とAlq<sub>3</sub>膜の蒸着速度は、共に0.2nm/sであった。

【0116】次に、同様に抵抗加熱蒸着装置内にて、Alq<sub>3</sub>膜上に10at%のLiを含むAl-Li合金を蒸着源として、ITO電極と直交するように、電子注入電極であるAl-Li合金電極を幅300μm、ピッチ400μm、膜厚200nmで形成した。

【0117】次に、同様に抵抗加熱蒸着装置内にて、Al-Li合金電極上にイオンビームスパッタ法により膜厚1μmのGeO膜と膜厚10μmのAg膜を順次積層して、保護膜とした。

【0118】さらに、これらの保護膜を形成したガラス基板上に、サンドブラスト法により中心部に深さ0.3mmの凹状部を形成した板厚1mmの白板ガラスからなるガラスキャップを、UV樹脂（協立化学産業社製、ワードロックNO. 856）を封着材として1ジュールの紫外線を照射することにより硬化させることで封着して表示パネルを作製した。

【0119】以上の方法により得られた表示パネルのITO電極をプラス側、Al-Li合金電極をマイナス側として直流電圧又は直流電流を印加すれば、ドットマトリックス型の表示デバイスとして使用することができる。

【0120】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、電子注入電極や有機薄膜層への水分や酸素の進入を完全に遮断し、発光層におけるダークスポットの成長を防止し、発光輝度の経時的な低下を抑制することができることから、有機エレクトロルミネセンス素子の耐久性及び信頼性を著しく向上させることができるという優れた効果が得られる。

【0121】また、保護膜に絶縁性化合物層と金属層を用いることで保護膜の形成が簡便になり、成膜性が向上するとともに、絶縁性化合物層単体の場合に比べて発光輝度の経時的な低下をより効果的に抑制することができることから、耐久性及び信頼性に優れ、かつ量産性の高い有機エレクトロルミネセンス素子を提供することが可能になるという優れた効果が得られる。

【0122】また、ガラスキャップにより外的要因による保護膜、電子注入電極、有機薄膜層、正孔注入電極の損傷を防止することができることから、取り扱いや保管、搬送における作業性に優れた有機エレクトロルミネセンス素子を提供することができるという優れた効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子の要部断面図

【図2】本発明の一実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子の要部断面図

【図3】保護膜の膜厚と成長したダークスポットの数との関係図

【図4】連続発光試験における発光時間と相対輝度との

## 関係図

【図5】第4実施例の有機エレクトロルミネセンス素子の放置試験における放置時間とダークスポットの平均直径との関係図

【図6】第5実施例と第1比較例の有機エレクトロルミネセンス素子の放置試験における放置時間とダークスポットの平均直径との関係図

【図7】第6実施例と第2比較例の有機エレクトロルミネセンス素子の放置試験における放置時間とダークスポットの平均直径との関係図

【図8】第7実施例における液晶表示装置の要部断面図

【図9】従来の有機エレクトロルミネセンス素子の要部断面図

【符号の説明】

1 基板

2 正孔注入電極

3 有機薄膜層

4 正孔輸送層

5 発光層

6 電子注入電極

7、8、16 保護膜

8 a 最下層

8 b 上部層

9 ガラスキャップ

10 封着材

11 有機エレクトロルミネセンス素子

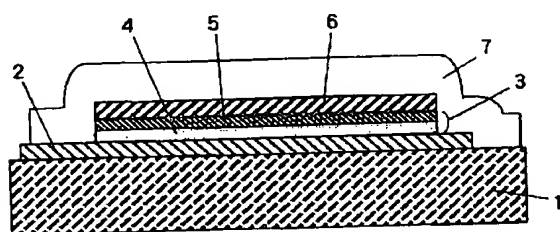
12 液晶表示パネル

13 シャーシ

14 外周部フレーム

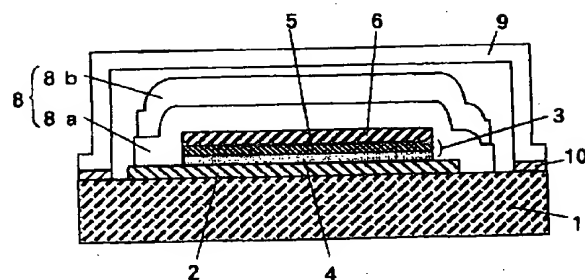
15 ドライバ

【図1】

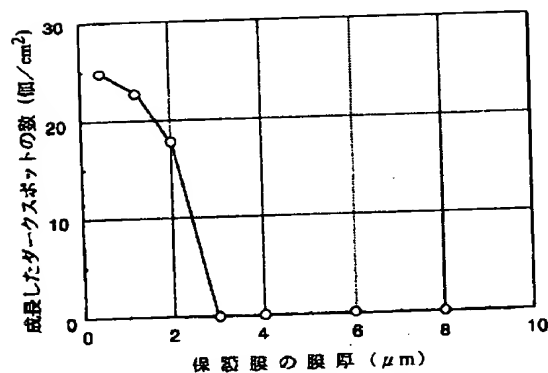


- |          |          |
|----------|----------|
| 1 基板     | 5 発光層    |
| 2 正孔注入電極 | 6 電子注入電極 |
| 3 有機薄膜層  | 7 保護膜    |
| 4 正孔輸送層  |          |

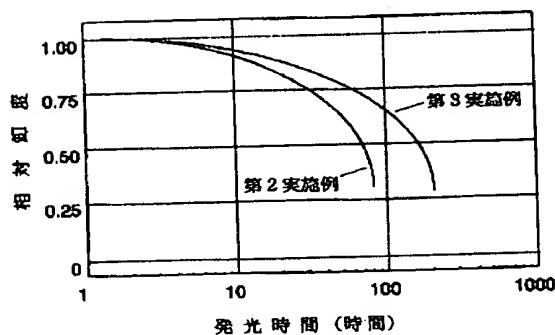
【図2】



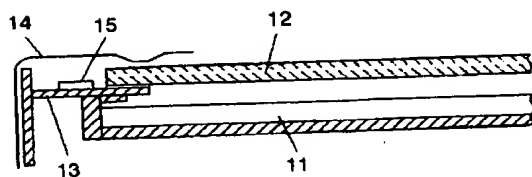
【図3】



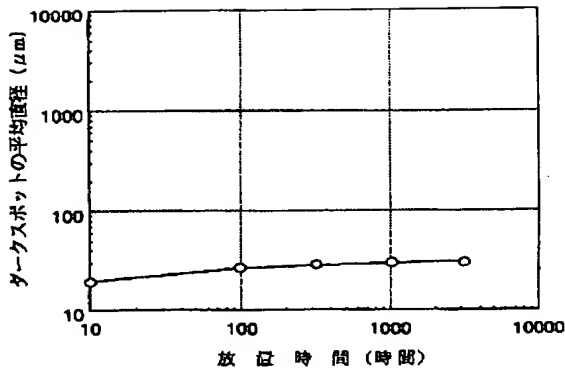
【図4】



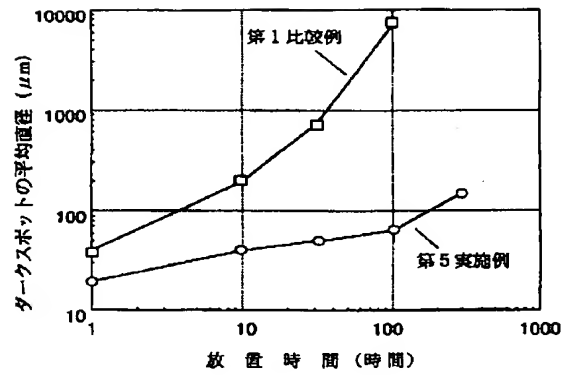
【図8】



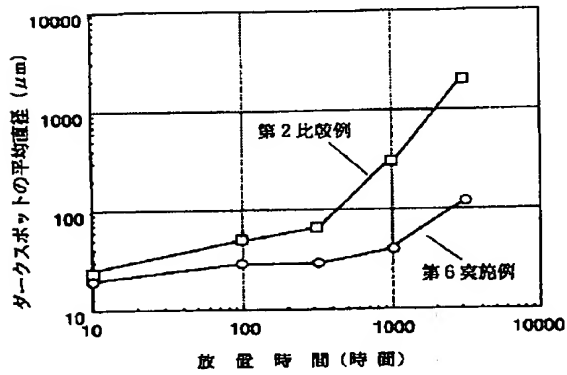
【図 5】



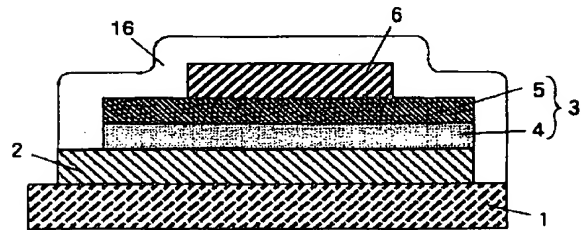
【図 6】



【図 7】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 小松 隆弘  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内